UNIVERSITE DE REIMS

FACULTE DE MEDECINE

ANNEE 1971

N° 27

THESE

DOCTORAT EN MEDECINE

(Diplôme d'Etat)

Par

JAUNAUX Yves

Né le 23 juillet 1944

à REIMS - 51

Présentée et soutenue publiquement le 21 JUIN 1971

ETUDE DES ACCIDENTS PROVOQUES PAR LES MOUSSES DE POLYURETHANES

A Propos d'un cas

Président : Monsieur PETIT MAIRE Gaston, Professeur.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542719_0003

UNIVERSITE DE REIMS

FACULTE DE MEDECINE

ANNEE 1971

N° 27

THESE

DOCTORAT EN MEDECINE

(Diplôme d'Etat)

Par

JAUNAUX Yves

Né le 23 juillet 1944

à REIMS - 51

Présentée et soutenue publiquement le 21 JUIN 1971

ETUDE DES ACCIDENTS PROVOQUES PAR LES MOUSSES DE POLYURETHANES

A Propos d'un cas

Président : Monsieur PETIT MAIRE Gaston, Professeur.

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE REIMS

FACULTE DE MEDECINE

Etablissement public à caractère scientifique et culturel

Directeur honoraire de l' Ecole Nationale de Médecine et de Pharmacie de REIMS
. . . . . M. R. FRANQUET

Doyen honoraire de la Faculté Mixte de Médecine et de Pharmacie de REIMS
. . . . . M. L. VILDE

Professeurs honoraires . . . . . MM. A. JACQUINET, M. LEULIER
R. LEFEVRE

Doyen, Président de l'E.P.C.S.C. : H. GEOFFROY

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.

J. BASTIEN . . . . . Clinique chirurgicale
J. BOREL . . . . . Biochimie médicale
H. CHOISY . . . . . Pharmacologie
G. DROPSY . . . . . Bactério-Viro--Immunologie
J. M. DUBOIS DE MONTREYNAUD . . . . . Pathologie expérimentale
H. EZES . . . . . Clinique obstétricale
M. FANDRE . . . . . Clinique de pédiatrie et de puériculture
H. GEOFFROY . . . . . Pathologie médicale
P. QUEREUX . . . . . Anatomie
J. RIVES . . . . . Pathologie chirurgicale
J. VALEYRE . . . . . Biophysique médicale
L. VILDE . . . . . Clinique médicale
D. ZAGURY . . . . . Histologie-Embryologie

PROFESSEURS TITULAIRES A TITRE PERSONNEL

MM.

T. CAULET . . . . . Anatomie pathologique
R. NATAF . . . . . Ophtalmologie

.../...

.../...

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.

G. BOFFA	Biochimie médicale
P. GAUGE	Physiologie
Y. GERARD	Chirurgie générale
G. PETIT MAIRE	Hygiène, médecine préventive et médecine du travail
J. RISTELHUEBER	Thérapeutique

PROFESSEURS CHARGES DE COURS A TITRE PERMANENT

MM.

M. JACQUET	Anatomie pathologique
R. LARDENNOIS	Pathologie chirurgicale

MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

MM.

J. J. ADNET	Anatomie pathologique
A. BAJOLET	Cardiologie
J. BOY	Hématologie
A. CATTAN	Cancérologie
R. COFFIN	Pédiatrie
P. COUDOUX	Médecine générale
G. DELTOUR	Biophysique
J. DEVILLE	Médecine interne
M. DUFOUR	Médecine générale
J. GOUGEON	" "
F. GUYOT	Neuro-chirurgie
M. HARDEL	Cardiologie
S. KOCHMANN	Pneumo-phtisiologie
M. LEUTENEGGER	Médecine générale
J. MORICE	Neuro-psychiatrie
H. NICAISE	Chirurgie-générale

.../...

MAITRES DE CONFERENCES AGREGES (Suite)

MM.

S. PAROT . . . . . Physiologie

G. PASCALIS . . . . . Neuro-Psychiatrie

F. PENNAFORTE . . . . . Pédiatrie

M . RANDOUX . . . . . Chimie biologique

Mlle J. RENDOING . . . . . Anesthésiologie

MM.

M. SEGAL . . . . . Electroradiologie

P. WAHL . . . . . Gynécologie & Obstétrique

P. ZEITOUN . . . . . Histologie-Embryologie

Secrétaire : M. R. DOHAIN

Bibliothécaire : Mme J. PITHOIS

A mon père

A ma mère

en témoignage de mon affection et de ma reconnaissance

A mon frère et à ma belle-soeur

A ma marraine Madame COLLAS

A toute ma famille

A tous mes amis

A notre Président de thèse

Monsieur le Professeur G. PETIT - MAIRE

Professeur d'hygiène, de Médecine Préventive et de Médecine du travail à la Faculté de Médecine de REIMS

Officier de la légion d'honneur.

Vous nous avez fait le très grand honneur de bien vouloir accepter la présidence de notre jury de thèse.

Nous vous assurons de notre gratitude et de notre profond respect.

A NOS JUGES

A notre Maitre le Professeur J.M. DUBOIS DE MONTREYNAUD

Professeur de Pathologie Expérimentale à la Faculté de Médecine de Reims.

Chef de service de Pneumo-phtisiologie.

Nous avons eu l'honneur de bénéficier de votre enseignement. Vous avez bien voulu accepter de juger notre travail.

Nous vous assurons de toute notre respectueuse reconnaissance

A notre Maitre le Professeur agrégé J. GOUGEON

Maitre de Conférences Agrégé de Médecine Générale

Chef de Service de Médecine.

Nous vous sommes reconnaissants de nous avoir accueilli dans votre service. Aujourd'hui vous nous faites l'honneur de juger notre thèse. Nous vous assurons de notre profond respect.

A notre Maitre le Professeur Agrégé M. LEUTENEGGER

Maître de Conférences Agrégé de Médecine Générale

Chef de service de Médecine.

Vous nous avez fait l'honneur de bien vouloir juger notre travail. Nous vous prions d'accepter toute notre reconnaissance.

A Monsieur le Docteur KALIS

Attaché de Faculté - Assistant de Sciences Fondamentales

Vous avez contribué à faire naître notre vocation. Pour ce travail que vous avez bien voulu nous inspirer, pour l'aide que vous nous avez apportée à chaque instant, nous vous prions d'accepter l'expression de notre profonde reconnaissance.

A Monsieur le Docteur A. MAYETTE

Chevalier de la légion d'honneur.

Vous nous avez toujours fait profiter de votre expérience médicale et avez manifesté à notre égard la plus extrême bienveillance.

A Monsieur le Docteur J. P. ETIENNE

en témoignage de reconnaissance et de fidèle amitié.

A tous ceux qui m'ont aidé dan la réalisation de ce travail

et en particulier

Madame BOUER

Monsieur le Docteur CREUSAT

Monsieur le Docteur LAUGIER

le personnel de l'Institut National de Sécurité.

Par délibération en date du 9 février 1968, La Faculté a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui seront présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs et qu'elle n'entend leur donner aucune approbation, ni improbation.

ETUDE DES ACCIDENTS PROVOQUES PAR LES MOUSSES DE POLYURETHANES

(A propos d'un cas)

I - INTRODUCTION

Les dermatoses professionnelles représentent près de 60 à 70 % des maladies professionnelles déclarées annuellement (2505 cas de dermatoses indemnisées sur 4442 maladies professionnelles suivant la statistique de seize caisses régionales d'assurance maladie rapportée par l'Institut National de Sécurité pour l'année 1965).

Pourtant la place occupée par les dermatoses observées dans l'industrie des matières plastiques semble négligeable. En effet, seules les dermites par allergie à l'aldéhyde formique et aux polymères qui en dérivent sont reconnues comme professionnelles (tableau n° 43 du régime général) et l'extension ou la révision de la liste des maladies indemnisables est fondée principalement sur les déclarations qui parviennent au Ministère des Affaires Sociales .

Cependant l'emploi de plus en plus important des résines synthétiques voit le taux des dermatoses dans l'industrie des matières plastiques augmenter et il importe de ne pas les négliger afin de prévoir les différentes mesures de sécurité qui s'y rapportent.

Il faut distinguer deux groupes d'allergènes ayant trait aux produits utilisés dans la fabrication des matières plastiques :

a) un groupe fortement réactogène comprenant :

- les époxydes pour lesquels E. GRANDJEAN en 1957 en Angleterre et J. EICH en 1960 notaient 43 à 44 % de sensibilisation dans certains ateliers.

- les aminoplastes ;

- les résines phénoliques .

b) un groupe moyennement réactogène comprenant :

- les alkydes ;

- les polyesters ;

- les polyvinyliques de type polyvinylcarbazole ;

- et les polyuréthanes .

C'est à propos d'une observation personnelle d'un cas d'intolérance cutanée aux constituants des mousses de polyuréthanes que nous avons été amené à lire les publications surtout étrangères concernant la pathologie des constituants des mousses de polyuréthanes.

Si les incidents respiratoires semblent bien étudiés surtout dans la thèse de R. CONSTANTIN en 1970 qui à propos de plusieurs cas d'intolérance respiratoire fait le tour des connaissances tant sur le plan clinique, biologi que, qu'étiopathogénique, les incidents cutanés moins fréquents ne font pas l'objet d'une étude identique. C'est ce qui a justifié notre étude d'autant plus qu'un seul cas superposable est publié dans la littérature.

Nous étudierons successivement :

I) Un cas d'intolérance cutanée aux constitutants des mousses de polyuréthanes avec :

- étude du poste de travail

- étude des tests cutanés.

II) Après avoir défini les polyuréthanes :

a) la place qu'ils occupent dans l'industrie ;

b) les différents produits utilisés dans leur fabrication en insistant sur leurs dangers propres.

c) les étapes de leur fabrication en notant les dangers qui pourraient exister.

III) La pathologie des isocyanates et des autres produits ;

IV) Les mesures de sécurité rendues nécessaires dans l'utilisation de ces produits :

a) seuils de toxicité chez l'homme ;

b) méthodes de détection et de détermination dans l'air des vapeurs de diisoyanates de toluylène ;

c) précautions techniques .

II - A PROPOS D'UN CAS D'INTOLERANCE CUTANEE AUX CONSTITUANTS DES MOUSSES DE POLYURETHANES

-:-:-:

Monsieur P. est né en 1924. Il ne présente pas d'antécédents personnels ou familiaux sur le plan dermatologique : on ne retrouve ni chez lui ni dans sa famille d'épisodes d'eczémas, d'asthme ou de rhinite spasmodique. Il travaille depuis deux ans dans une fabrique de sièges et de coussins en mousses de polyuréthanes.

Son histoire remonte à juillet - août 1969, date à laquelle apparait un eczéma des mains prédominant d'abord au niveau de la main droite puis se bilatéralisant :

- les paumes des mains et les espaces interdigitaux palmaires sont le siège d'un eczéma aigu avec prurit intense, placards érythémateux, vésiculeux, suintants, entrainant une impotence fonctionnelle.

Cet eczéma passe de la phase aigüe à celle d'eczéma chronique soumis à des poussées exudatives momentanées. Le travail est impossible. La prescription de préparations à base de corticoïdes, l'arrêt de travail permettent la guérison. La reprise de travail provoque la rechute.

Devant la persistance des signes cutanées avec apparition de crevasses, de suintement sanguinolent , il consulte un dermatologue en février 1970 qui :

a) prescrit un savon surgras, une préparation salicylée et cortisonnée puis quelques jours plus tard un savon dermophile et la poursuite de la préparation salicylée et cortisonnée.

b) pratique des tests qui d'après le malade sont négatifs sauf une positivité très marquée au PERCHLORE (+++). Les autres tests pratiqués ne sont pas connus.

En mars 1970, il nous consulte pour la première fois. Son eczéma des mains est alors passé à la chronicité :

- il présente un eczéma lichénifié et parakératosique avec peau épaissie, sillonnée de craquelures ;
- il existe un prurit important ;
- ces lésions siègent sur la face palmaire et la face dorsale des mains, dans les régions interdigitales mais également au niveau des poignets.

L'origine professionnelle est certaine et commande l'étude du poste de travail de Monsieur P. Il est contremaître depuis deux ans mais est passé par différents postes de travail avant d'obtenir ce poste de commandement où dit-il, il n'a qu'un rôle de surveillance. En réalité l'étude sur les lieux du travail nous montre qu'il est sollicité en permanence lors d'incidents dans la chaîne de fabrication. Il manipule ainsi de nombreux produits que l'on peut classer en deux groupes :

a) les produits lui servant à nettoyer les moules après expansion de la mousse ;

b) les produits entrant dans la composition des mousses de polyuréthanes.

Une première batterie de tests classiques de routine est fait. Nous faisons également des recherches bibliographiques dans la littérature médicale et surtout dans la littérature industrielle pour étudier une éventuelle allergie aux produits utilisés pour la fabrication. Peu de cas semblables semblent signalés.

La lecture des tests classiques semble confirmer la banalité de cette observation. Les tests sont positifs au bichromate de potassium et au nickel, produits entrant dans la composition des produits de nettoyage utilisés par Monsieur P. . Il est également allergique au groupe paraphénylène - diamine, groupe dont font partie de nombreux produits industriels. Nous classons donc ce dossier avec l'étiquette d'eczéma orthoergique et allergique aux produits de nettoyage utilisés au cours du travail.

G[illegible] PARA +++	COBALT -
NICKEL +++	FORMOL -
BICHROMATES +++	RESORCINE -
	MERCURE -
	TRICHLORE -

La sanction thérapeutique est simple :

a) des règles d'hygiène corporelle et vestimentaire sont conseillées : port de gants de caoutchouc étanches en mettant auparavant une paire de gants en jersey ou en fil très fin. On lui demande d'éviter au maximum de manipuler les produits de nettoyage.

b) un traitement est institué :

- gammaglobulines humaines : une intramusculaire par semaine pendant six semaines ;

- chaque soir pommade de valérate de bétaméthasone sous gants occlusifs ;

- dans la journée application à plusieurs reprises de la préparation suivante :

(acide salicylique 0,60
(pommade mycolog 20
(topicorte crème 20
(vitadermacide 40

Deux mois plus tard, malgré la stricte observation des conseils donnés et l'élimination totale des produits de nettoyage incriminés, le tableau clinique est le même, l'eczéma s'aggrave progressivement et conduit à de nouveaux arrêts de travail.

Nous apprenons alors en reprenant l'interrogatoire que depuis plusieurs mois il présente en fin de journée une "bronchite" traitée sans résultat et que de plus son médecin traitant est intervenu d'urgence il y a un mois pour un oedème sub-aigu du poumon. Nous reviendrons plus tard sur ce point. D'autre part on retrouve dans la littérature des cas d'incidents pulmonaires provoqués par les produits entrant dans la composition des mousses de polyuréthanes. Cela nous oblige :

a) à reprendre sur place l'étude des conditions de travail, en examinant les principaux gestes effectués journellement en notant les sources de contamination et les produits susceptibles d'être en cause ;
b) à pratiquer avec différents échantillons des liquides et des poudres manipulés des tests épicutanés.

A - Etude du poste de travail de Monsieur P.

Nous savions que Monsieur P. était contremaitre, qu'il travaillait depuis deux ans dans cette usine de fabrication de sièges, coussins, matelas en mousse de polyuréthane, ayant quitté un travail dans l'alimentation. Bien que chargé de surveiller les ouvriers s'occupant de la chaîne, il reconnaissait qu'il lui arrivait notamment en cas d'incidents de réparer, nettoyer. De plus il pouvait être en contact avec les produits ou leurs vapeurs.

Sans rentrerdans les détails de fabrication qui seront étudiés plus tard, dans la technique qui nous intéresse, on se propose d'amener en contact un diisocyanate (ici le toluylène diisocyanate ou TDI ou DESMODUR) avec un polyol (DESMOPHENE). Pour aider la réaction on s'aide de silicones, de foranes II et surtout d'activateurs (TRIETHYLENEDIAMINE ou DABCO). Ces différents produits sont amenés par camions citernes et stockés dans des réservoirs.

On commence à fabriquer une résine par mélange de DESMOPHENE, de l'activateur, de silicone, de forane II. Ce mélange s'effectue à l'air de l'atelier dans une cuve au moyen d'un agitateur situé au dessus de la cuve. Dans cette opération le risque de contact cutané est certain. De son côté le TDI est amené par tuyauterie dans une citerne située à côté de celle renfermant la résine. Ensuite les deux liquides arrivent à un mélangeur où les proportions sont calculées et constantes. Le mélange est injecté dans un moule dont la forme dépend de celle que l'on veut donner au siège ou au coussin. Le moule doit être préchauffé avant l'injection. Enfin l'expansion de la mousse et son durcissement se fait dans un tunnel de chauffage.

(TABLEAU n° I)

INTRODUCTION SUR LA CHAINE DU MOULE RENFERMANT SOUVENT UNE ARMATURE METALLIQUE EN CAS DE SIEGE -

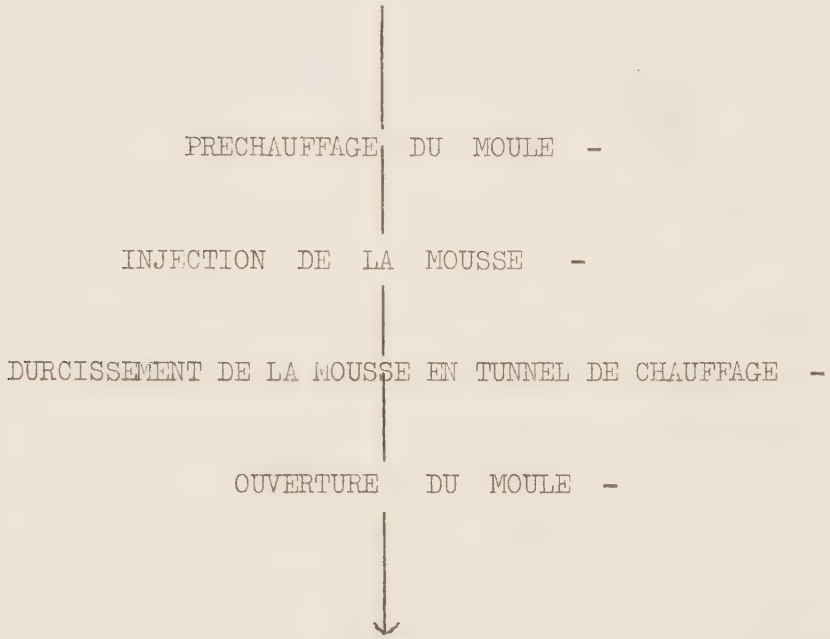


TABLEAU n° I

Au cours de ces opérations il existe des dangers :

a) au niveau du pistolet avec risques d'éclaboussures sur les mains et le visage. Les produits de nettoyage n'étaient peut-être pas les seuls responsables et d'autres tests épicutanés s'imposaient sans que l'on puisse dire si parmi le DESMODUR, le DESMOPHENE, le DABCO, un de ces produits était responsable.

b) au niveau du pistolet et des moules avec dégagement de vapeurs qui peuvent être nocives pour la peau mais surtout pour les poumons. Ces dégagements de vapeurs étaient vraisemblablement responsables des signes d'irritation pulmonaire avec dyspnée asthmatiforme puis oedème sub-aigu du poumon qu'avait présenté Monsieur P. dans les premières semaines de son arrivée dans cet atelier. Il fallait noter que l'oedème sub-aigu du poumon est survenu après une reprise de travail, l'arrêt ayant été motivé par une bronchite infectieuse.

Cette étude de poste de travail montre par ailleurs que les mesures de sécurité doivent éviter ces risques ce qui explique le nombre minime d'incidents rencontrés. Monsieur P. pouvant être amené à intervenir à ces postes différents a pu donc être exposé. Il l'est d'autant plus quand il survient un incident dans la fabrication.

B - Pratique de nouveaux tests :

Ils s'imposaient à la suite de l'étude du poste de travail. Ils concernaient :

a) le T.D.I. ;

b) le polyol ;

c) le catalyseur : la triéthylène-diamine.

Différentes concentrations ont été utilisées. Les tests à la triéthylamine, à l'éthylamine et à la méthylamine non utilisées dans cette technique mais pouvant se rencontrer dans d'autres techniques (emploi comme catalyseur) n'ont pas été faits.

Les tests se sont révélés être positifs au DESMODUR (T.D.I.) :

a) après application du DESMODUR pur sans véhicule on note 48 heures plus tard :
   - existence d'un placard érythémateux mesurant 4,5 cm de haut sur 6 cm de large, légèrement infiltré, recouvert de vésicules, aux bords mal limités. pas d'élements à distance.

b) après application du DESMODUR à 10 % dans la glycérine on note 48 heures plus tard :
   - existence d'une tache érythématheuse mesurant 3 cm sur 4 cm, recouverte de vésicules, aux bords mal limités.

(TABLEAU n° II)

L'amélioration est nette puisque deux mois après le nouveau traitement et les nouvelles mesures d'éviction, il ne persiste qu'une peau plus sèche, encore un peu prurigineuse, qui est amélioré par l'application de pommades corticoïdes.

ALLERGENES	CONCENTRATION	VEHICULE	RESULTATS
DESMODUR	100 %	NEANT	POSITIF (+++) (a)
DESMODUR	10 %	Glycérine	POSITIF (++) (b)
DESMOPHENE	100 %	NEANT	NEGATIF
DESMOPHENE	10 %	Glycérine	NEGATIF
DABCO	100 %	NEANT	NEGATIF
DABCO	10 %	eau	NEGATIF

TABLEAU n° II

DABCO : Triéthylène - diamine ;

DESMODUR : Toluylène - diisocyanate ou T.D.I. ;

DESMOPHENE : Polyol .

CONCLUSION :

I) Il est probable que si l'affection cutanée de Monqieur P. s'est poursuivie malgré les premières précautions (éviction aux produits de nettoyage rendue nécessaire par la positivité des tests épicutanées au perchlore, aux bichromates de potassium, au nickel et au groupe para) c'est en raison d'une sensibilité au T.D.I.. En effet les tests pratiqués, les effets des arrêts de travail et l'évolution ultérieure sont là pour le confirmer.

2) en ce qui concerne les manifestations pulmonaires, leur association aux signes cutanés ne peut que confirmer le rôle des isocyanates dans les incidents observés. Mais nous n'avons pas fait d'étude spirographique après inhalation de vapeurs suspectes et le doute peut subsister. Une autre substance entrant dans la composition des mousses de polyuréthane n'intervient-elle pas ?

III - LES POLYURETHANES :

A - DEFINITION -

B - PLACE OCCUPEE DANS L'INDUSTRIE -

C - PRODUITS UTILISES DANS LEUR FABRICATION -

D - ETAPES DE FABRICATION -

A - DEFINITION -

Les polyuréthanes sont des matières obtenues par polyaddition entre hétérolières (les isocyanates et les polyols), les hétéromères étant de petites ou moyennes molécules susceptibles de se souder à leurs extrémités avec ou sans perte de matières pour donner une longue ou grosse molécule appelée polymère. Ainsi les isocyanates réagissent avec les polyols (polyalcools ou polyesthers) en présence de catalyseurs pour donner de hauts polymères désignés sous le nom de polyuréthanes.

Les uréthanes sont des composés caractérisés par la fonction :

$$- NH - COO -$$

Pour les obtenir, on part d'un isocyanate que l'on fait réagir en milieu parfaitement anhydre avec un alcool :

$$\underset{\text{monoisocyanate}}{R - N = C = O} + \underset{\text{alcool}}{R' - OH} \longrightarrow \underset{\text{uréthane}}{R - NH - COO - R'}$$

Pour obtenir un polyuréthane, on doit substituer un polyisocyanate (monomère) au monoisocyanate et un polyalcool au monoalcool :

$$\underset{\text{diisocyanate}}{2\ O = C = N - R - N = C = O} + \underset{\text{diols}}{HO - R' - OH}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{polyuréthane linéaire}}{OCN - R - HN - COO - R' - OOC - NH - R - NCO}$$

Il existe difiérents procédés de réticulation des polyuréthanes :

a) action de l'eau sur les polyuréthanes linéaires ;

b) action des isocyanates sur un polyuréthane à groupements (- OH) ou (-COOH) libres ;

c) action des amines sur les isocyanates.

B - PLACE OCCUPEE DANS L'INDUSTRIE -

La fabrication des mousses de polyuréthanes prend une extension de plus en plus grande. Ceci est dû à deux raisons principales : d'une part la facilité de mise en œuvre des mousses et d'autre part les applications de plus en plus nombreuses. Leur emploi se généralise en particulier dans le domaine de l'isolation au détriment de l'isolation en laine minérale :

- isolation thermique : l'isolation des réfrigérateurs est actuellement réalisée en grande partie avec des mousses rigides à cause d'un meilleur prix de revient et d'une diminution de l'épaisseur nécessaire à l'isolation d'où une augmentation du volume utile du réfrigérateur par rapport à un même encombrement extérieur. Cette application s'étend aux camions, wagons, containers, navires frigorifiques, aux stockages et tuyauteries industrielles.

- isolation sonore : panneaux constitués de deux faces de bois, de métal, de fibrociment entre lesquelles on coule de la mousse.

- produits mousses pour coussins de sièges, matelas.
- emploi dans l'aéronautique : dans les ailes et le fuselage des avions pour jouer le rôle de matériaux structuraux de faible densité.
- emploi dans la marine : pour les mêmes raisons que l'aviation injection de mousses dans les gouvernails des navires. De plus emploi dans les cales et quartiers de séjour des navires.
- décoration, sculptures

En dehors de l'obtention de mousses souples et rigides, on trouve leurs applications dans :

a) les fibres synthétiques (PERLON U) ;
b) colles (DESMOCOLL) pour unir métal-métal, porcelaine-porcelaine, et pour coller le cuir ;
c) caoutchouc (caoutchouc I, VULCAPREN) ;
d) cylindres d'imprimerie ;
e) adhésifs ;
f) peintures pour automobiles et pour le bâtiment :

- revêtement de métaux,
- protection intérieure des réservoirs,
- traitement du bois : peinture du bois,
  peinture des navires,
  vernis des meubles en bois
  vernis des parquets.

Le marché des polyuréthanes était en 1965 :

- en FRANCE : 2500 t / an ;
- en ITALIE : 18000 t / an ;
- en ALLEMAGNE FEDERALE : 12000 t / an ;
- en ANGLETERRE : 6000 t / an ;
- en BELGIQUE : 3000 t / an ;
- aux U. S. A. : 45000 t / an.

Ces chiffres expliquent la répartition géographique des accidents dûs aux isocyanates : U.S.A. et ALLEMAGNE FEDERALE surtout.

C - PRODUITS UTILISES DANS LA FABRICATION DES MOUSSES DE POLYURETHANES -

Différents matériaux entrent dans la composition des mousses de polyuréthanes formant autant de matières premières nouvelles qu'il importe de connaitre car ayant leur toxicité propre. Des propriétés de chaque produit et de leur condition d'emploi résulteront autant de mesures de sécurité et surtout d'hygiène.

Interviennent dans les réactions de polymérisation :

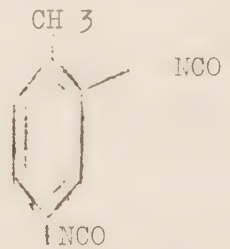
- les polyisocyanates,
- les polyols,
- des activateurs ;
- des substances améliorant les propriétés de la mousse.

a) <u>les polyisocyanates ou diisocyanates</u> :

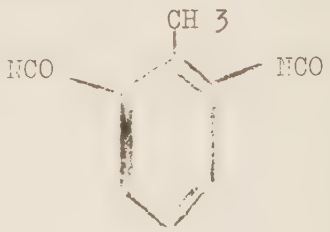
- <u>le TOLUYLENE DIISOCYANATE ou T.D.I.</u>

Deux isomères sont habituellement mélangés en proportion variable :

- le 2 - 4 DIISOCYANATE de TOLUYLENE qui reste prédominant dans les mélanges :



- et le 2 - 6 DIISOCYANATE DE TOLUYLENE :



[illegible] :

- [illegible] ;
- [illegible] ;
- [illegible] ;
- [illegible].

[illegible] il faut tirer vers [illegible]. C'est ce qui explique que les efforts soient [illegible]. Leur tension de vapeur est en effet de :

10^{-2} mm. Hg à 20° ;

Ils peuvent donc [illegible] aux températures [illegible]. Les silicones [illegible] par contre avec les groupes [illegible] et [illegible] les [illegible].

- 4-4'-DIPHÉNYLMÉTHANE DIISOCYANATE (M.D.I.) :

Il est [illegible] à 20° mais surtout il [illegible] de sa faible volatilité puisque sa tension de vapeur à la température ambiante est inférieure à 10^{-6} mm Hg. Il présente donc moins de risques.

b) les polyols :

Ce sont des corps ayant un nombre de groupement OH susceptible de réagir avec la fonction isocyanate (polyéthers, polyesters).

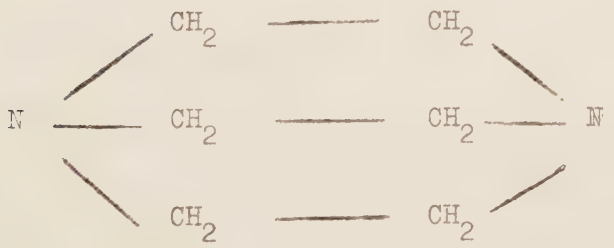
Le choix de ces polyols donnera au produit final ses caractéristiques suivant le nombre et l'emplacement des groupes OH de la molécule (les polyols linéaires donnant des mousses souples, les polyols hautement ramifiés entrainant la formation de mousses rigides par formation d'un polymère réticulé).

Ce sont des corps à faible volatilité, relativement peu toxiques, commercialisés sous le nom de :

DESMOPHEN (650, 800, II00, I200, I700)

c) les réactions des isocyanates avec les polyols étant lentes, pour synchroniser la réticulation et le moussage par dégagement gazeux, il faut accélérer les réactions.

C'est pourquoi on emploie des catalyseurs ou activateurs. Les plus courants sont les amines tertiaires (TRIETHYLENEDIAMINE commercialisées sous le terme de DESMORAPID PP ou PV). Cette dernière encore appelée I - 4 diazobicyclo (2 - 2 - 2) octane d'où l'appellation DABCO présente des propriétés particulières attribuées à sa structure bicyclique ou structure en "cage"



$C_6H_{12}N_2$

Elle a une aptitude particulière à former des complexes. Son action n'est pas tant dûe à sa basicité puisqu'une solution aqueuse à I/IO de molarité a une basicité de $PK_{AI} = 3,00$ et $PK_{A2} = 8,74$ mais son action catalytique qui est beaucoup plus élevée que celles des bases fortes. Ces propriétés expliquent l'agression pour la peau et les muqueuses.

Ces activateurs sont livrés par le fabricant :

- soit seuls (DESMORAPID) ;
- soit en association avec le DESMOPHEN :

DESMOPHEN activé (Ex : DESMOPHEN FWDA
DESMOPHEN $TMLA_2$)

d) enfin interviennent également :

- <u>des émulsifiants ou agents tensioactifs</u> :

  - <u>les émusifiants</u> pour assurer un mélange homogène de constituants généralement de viscosité très différente.

  - <u>les abaisseurs de tension superficielle (SILICONES)</u> pour favoriser la formation de fines cellules et augmenter la stabilité.

- <u>des agents gonflants</u> :

Plutôt que d'employer l'action de l'eau sur les diisocyanates qui entraine un dégagement de CO_2 mais qui se fait au détriment des isocyanates et qui est cher, on emploie souvent :

- le R_{II} ou Monofluoro-trichlorométhane ou FORANE II ou CCL_3F . C'est un liquide très volatil, au point d'ébullition à 23° C, connu car employé comme gaz entraineur dans les bombes d'aérosols. Il s'agit d'un dissolvant

des graisses et il peut entrainer des accidents cutanés.

- <u>des produits servant au nettoyage</u> :

comme acétone, trichloréthylène, tolueneméthyléthylacétone, diméthylformamide ;

Ces produits présentent une toxicité pour la peau.

D - ETAPES DE FABRICATION -

Elles seront envisagées d'après létude des installations d'une chaîne de fabrication de mousses de polyuréthanes employées dans l'isolation des réfrigérateurs. (Etablissements SAPRIME de REIMS). On comparera cette technique avec celle employée dans la fabrique de sièges et de coussins où travaille Monsieur P.

Les différents produits sont livrés par camion citerne et stockés dans des réservoirs. Plusieurs précautions sont prises afin d'éviter le contact avec le produit ou ses vapeurs :

a) disposition de deux pompes par produit dont une de réserve ,

b) contrôle du niveau de la cuve, de la température,

c) contrôle de débit de sortie des cuves.

Chaque substance est amenée ensuite par canalisations spéciales dans une machine de dosage qui mélange de façon reproductible tous les constituants. Depuis leur entrée dans leur citerne de stockage jusqu'à la chambre de mélange à injection haute pression, les isocyanates, les polyols, les activateurs, les agents émulsifiants et gonflants circulent par tuyauteries. Il n'y a donc aucun risque de contact cutané à moins d'une défectuosité dans les canalisations. Toutefois, et c'est le cas pour les amines tertiaires alors que les fabricants livrent des composés prêts à l'emploi comprenant un mélange de polyols et d'activateurs et où il suffit de brancher la machine de mélange sur la citerne d'alimentation, l'utilisateur peut avoir à étudier et à réaliser par lui-même des mélanges d'activateurs. Il procède à des opérations de pesage, vidage, dosage ce qui fait courir un risque de contamination cutanée. Dans le cas de létablissement de Monsieur P., la réalisation d'une résine formée du mélange d'activateur, de polyol, de silicone, de forane II et de produits favorisant la réaction fait augmenter les risques d 'exposition. Cependant les incidents rencontrés sont pratiquement nuls.

Deux procédés principaux sont utilisés pour obtenir le mélange :

a) fabrication d'un mélange préalable comprenant tous les produits sauf les isocyanates, puis mise en contact au niveau de la chambre de mélange des isocyantes avec le mélange préalable. Ce dernier peut se faire à l'intérieur de machines donc sans danger (cas de la SAPRIME de REIMS) ou se faire à l'air d'un atelier donc plus dangereux si on ne prend pas de précautions d'aspiration.

(TABLEAU n° III)

b) préparation d'un semi-prépolymère (mélange du T.D.I. et d'une partie du polyol) puis au moment de l'emploi on fait réagir le prépolymère avec le restant des produits. Ce deuxième procédé est employé avec le TDI sauf le TDI brut alors que le premier procédé s'applique au MDI et au TDI brut.

(TABLEAU n° IV)

Les produits arrivés aux chambres de mélanges, deux méthodes peuvent être employées : la coulée et le pistolage :

a) <u>la coulée</u> :

C'est le cas de la SAPRIME. Le mélange réactif quitte la chambre sous forme de jet liquide. Le liquide est injecté dans les espaces creux où il se transforme en mousse. Il faut un moule préchauffé et un tunnel de chauffage pour obtenir le durcissement. On nettoie l'injecteur par un envoi d'air comprimé. Un dispositif de ventilation adéquat (environ 4000 m^3 par heure) dans le local de fabrication suffit. Ce procédé est également celui utilisé par la fabrique où travaille Monsieur P.

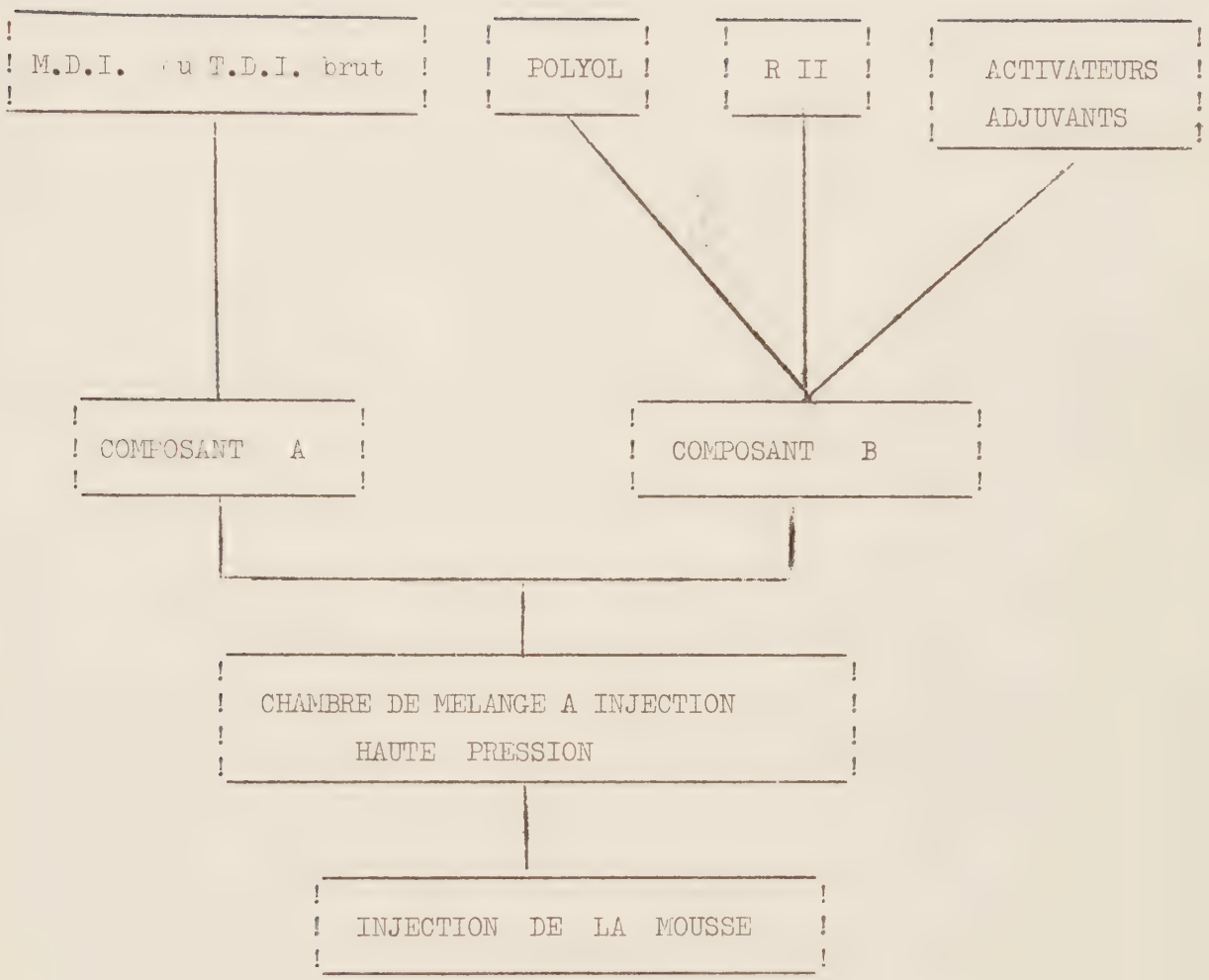


TABLEAU n° III

M.D.I. ou T.D.I brut ou diisocyanate ou DESMODUR ;

POLYOL ou DESMOPHEN ;

Activateurs ou Adjuvants : catalyseur : TRIETHYLENE DIAMINE ou DABCO ou DESMORAPID

agents gonflants : R II ou CCL_3 F ;

silicones ;

agents émusifiants.

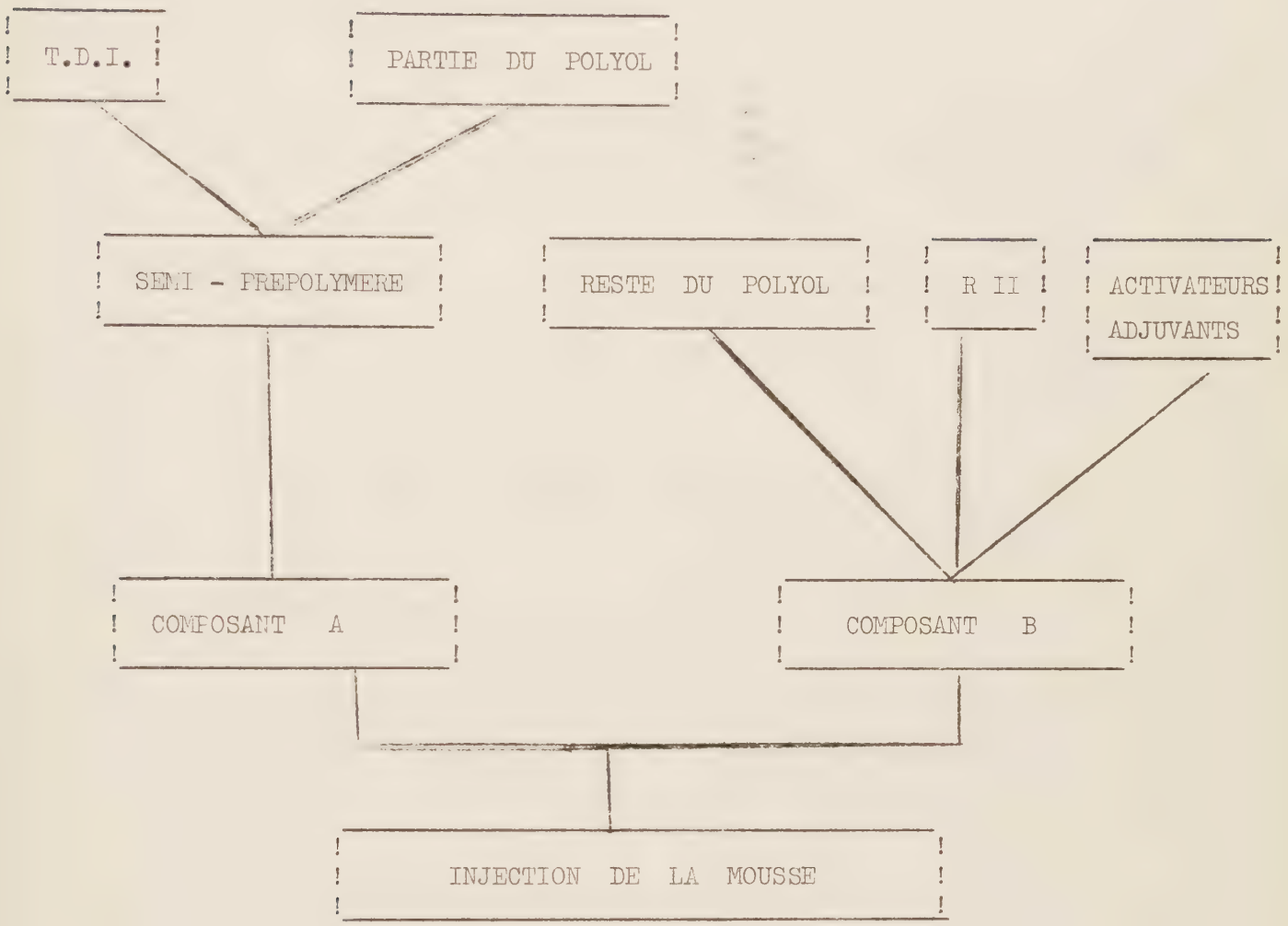

T.D.I.
PARTIE DU POLYOL
SEMI - PREPOLYMERE
RESTE DU POLYOL
R II
ACTIVATEURS
ADJUVANTS
COMPOSANT A
COMPOSANT B
INJECTION DE LA MOUSSE

TABLEAU n° IV

b) le pistolage :

Il se fait soit par injecteurs soit par air comprimé. Il nécessite un dispositif de ventilation plus important (cabines de pistolage, masques) d'autant plus qu'il s'agit du T.D.I.

Dans ces techniques, les dangers peuvent donc se situer :

a) au niveau du stockage des produits du fait en particulier de la volatilité des isocyanates.

b) au cours des manipulations des amines tertiaires quand elles sont faites, ou au cours de la fabrication d'une résine.

c) au niveau du pistolet à injection et de son nettoyage : on a calculé qu'en période normale de marche à la SAPRIME il se faisait environ 45 purges à l'heure, ce qui veut dire que presque toutes les minutes une quantité certainement faible est libérée dans l'atmosphère. D'autre part le procédé expose aux projections cutanées et oculaires.

d) au cours de l'expansion de la mousse par suite de la réaction exothermique, des vapeurs d'isocyanates se forment et quittent le moule par les trous aménagés pour la fuite d'air (surtout observé dans le procédé par coulée et pour le TDI) ;

e) au cours de la manipulation des mousses (déchets dans le cas des techniques de pistolage, mousse elle-même en cas de fabrication de coussins de sièges). Dans ces cas le rôle orthoergique de la mousse peut faire le lit de l'allergie.

f) au cours du nettoyage des moules, des machines, surtout en cas d'incidents dans le fonctionnement de la chaîne.

b) le pistolage :

Il se fait soit par injecteurs soit par air comprimé. Il nécessite un dispositif de ventilation plus important (cabines de pistolage, masques) d'autant plus qu'il s'agit du T.D.I.

Dans ces techniques, les dangers peuvent donc se situer :

a) au niveau du stockage des produits du fait en particulier de la volatilité des isocyanates.

b) au cours des manipulations des amines tertiaires quand elles sont faites, ou au cours de la fabrication d'une résine.

c) au niveau du pistolet à injection et de son nettoyage : on a calculé qu'en période normale de marche à la SAPRIME il se faisait environ 45 purges à l'heure, ce qui veut dire que presque toutes les minutes une quantité certainement faible est libérée dans l'atmosphère. D'autre part le procédé expose aux projections cutanées et oculaires.

d) au cours de l'expansion de la mousse par suite de la réaction exothermique, des vapeurs d'isocyanates se forment et quittent le moule par les trous aménagés pour la fuite d'air (surtout observé dans le procédé par coulée et pour le TDI) ;

e) au cours de la manipulation des mousses (déchets dans le cas des techniques de pistolage, mousse ell-même en cas de fabrication de coussins de sièges). Dans ces cas le rôle orthoergique de la mousse peut faire le lit de l'allergie.

f) au cours du nettoyage des moules, des machines, surtout en cas d'incidents dans le fonctionnement de la chaîne.

IV - PATHOLOGIE DES ISOCYANATES

ET DES AUTRES PRODUITS ENTRANT DANS LA COMPOSITION

DES MOUSSES DE POLYURETHANES -

Nous étudierons successivement les différents produits en insistant plus particulièrement sur les isocyanates.

I) LES ISOCYANATES :

La pathologie des isocyanates n'est connue que depuis une trentaine d'années. En effet les premiers travaux concernant les isocyanates remontent à 1941 avant même l'utilisation de ces produits.

Malheureusement ces travaux n'ont pas été publiés et il faut attendre le rapport de BAADER en 1956 pour connaître leurs existences. Pratiquée à l'Institut d'Hygiène du Travail de la S.A.I.G. FARBEN par GROSZ et HELLRUNG l'inhalation de DESMODUR T (T.D.I.) provoquait sur des souris, des lapins et des chats une irritation des muqueuses des voies respiratoires et des conjonctives. A l'autopsie des animaux on découvrait un oedème pulmonaire, un aspect de trachéo-bronchite, une pneumonie, des lésions rénales.

Depuis 1941 les dangers rencontrés et publiés concernant aussi bien les ouvriers manipulant les isocyanates que les animaux soumis à des vapeurs d'isocyanates, furent avant tout respiratoires. Il n'y a rien d'étonnant étant donné la voie de pénétration pulmonaire des produits. D'autres accidents ont été décrits surtout cutanés et oculaires.

Successivement les différents travaux suivants ont été publiés :

A) ACCIDENTS RESPIRATOIRES :

a) les premières publications sont françaises. En effet S. FUCHS et P. VALADE publie en 1951 l'intoxication chronique par le DESMODUR survenue en France chez 9 ouvriers occupant des postes divers de la chaîne de fabrication des mousses de polyuréthanes.

Les signes décrits allaient de la simple irritation conjonctivale, larmoiement, picotements laryngés, observés dans les premiers jours jusqu'aux signes d'irritation bronchique progressive.

Le travail devait être cessé, ce qui amenait l'amélioration de l'état général alors que la reprise de travail déclenchait une dyspnée aigüe de type allergique et asthmatiforme (5 cas) obligeant le changement d'emploi.

b) W. REINL en 1953 signale de nouveau l' oedème pulmonaire par intoxication aigüe et l'irritation des voies respiratoires par intoxication chronique mais également des incidents cutanés et oculaires. Alors que le liquide produit un érythème puis une brûlure avec apparition de pustules, les vapeurs entrainent un larmoiement et brûlent la muqueuse oculaire.

c) Plus tard J. A. ZAPP aux U.S.A. en 1957 donnant les résultats de ses travaux sur la toxicité du 2 - 4 diiocyanate de toluylène chez l'animal (T.D.I.) par voie orale, par inhalation et par contact cutané montre que :

- des rats soumis pendant 6 heures à des atmosphères renfermant 600 p.p.m. de 2 - 4 diisocyanate de toluylène mourraient (oedème et congestion pulmonaire).

- en faisant varier les concentrations et en renouvelant les expositions de 6 heures ilsconstatait chez des rats, des cobayes et des lapins :

  - aucun signe d'allergie,
  - aux examens histopathologiques des altérations des bronches, stigmates de congestion et d'oedème des poumons.

- étudiant l'absorption cutanée du produit sur le lapin et le cobaye, il revenait sur ses précédentes constatations. Il montrait que les régions directement en contact avec le diisocyanate étaient fortement irritées, même lorsque le produit était appliqué en solution à IO % dans le phtalate de méthyle. Il pouvait reproduire des manifestations allergiques cutanée sur le cobaye. Par conséquent le rôle d'une sensibilisation pouvait être avancé dans le déclenchement de l'asthme observé et des manifestations cutanées.

Enfin une irritation cornéenne et palpébrale était obtenue par application du produit sur l'oeil du lapin.

d) la connaissance des dangers pulmonaires par inhalation d'isocyanates amenait plusieurs auteurs à déterminer la concentration maximale autorisée en vapeurs et les mesures de sécurité à prendre dont nous reparlerons. Ainsi EHRLICHER en I956, K. MARCALI en I957, J. A. ZAPP en I957, S. C. STRAYER en I959, MUNN en I960 et D. HENSCHLER en I962 orientaient leurs travaux sur les seuils de toxicité chez l'homme et l'animal.

e) D. HENSCHLER en I962 étudie l'intoxication aigüe et soumet des cobayes et des rats à des inhalations de 6 heures consécutives. Il constate que les concentrations de IO, 5 et I p.p.m. sont mortelles par la survenue de graves péribronchites et bronchopneumonies abcédées.

Pour 24 expositions de 6 heures à 0,5 p.p.m. les rats les plus jeunes succombent, les plus âgés survivent et les lésions pulmonaires semblent régresser complètement après quelques mois.

- étudiant l'absorption cutanée du produit sur le lapin et le cobaye, il revenait sur ses précédentes constatations. Il montrait que les régions directement en contact avec le diisocyanate étaient fortement irritées, même lorsque le produit était appliqué en solution à IO % dans le phtalate de méthyle. Il pouvait reproduire des manifestations allergiques cutanée sur le cobaye. Par conséquent le rôle d'une sensibilisation pouvait être avancé dans le déclenchement de l'asthme observé et des manifestations cutanées.

Enfin une irritation cornéenne et palpébrale était obtenue par application du produit sur l'oeil du lapin.

d) la connaissance des dangers pulmonaires par inhalation d'isocyanates amenait plusieurs auteurs à déterminer la concentration maximale autorisée en vapeurs et les mesures de sécurité à prendre dont nous reparlerons. Ainsi EHRLICHER en I956, K. MARCALI en I957, J. A. ZAPP en I957, S. C. STRAYER en I959, MUNN en I960 et D. HENSCHLER en I962 orientaient leurs travaux sur les seuils de toxicité chez l'homme et l'animal.

e) D. HENSCHLER en I962 étudie l'intoxication aigüe et soumet des cobayes et des rats à des inhalations de 6 heures consécutives. Il constate que les concentrations de IO, 5 et I p.p.m. sont mortelles par la survenue de graves péribronchites et bronchopneumonies abcédées.

Pour 24 expositions de 6 heures à 0,5 p.p.m. les rats les plus jeunes succombent, les plus âgés survivent et les lésions pulmonaires semblent régresser complètement après quelques mois.

f) MARCHAND M. en 1963 dans le nord décrit un cas de sensibilisation : pneumopathie par inhalation d'isocyanates (T.D.I.) avec participation cutanée.

g) NIEWENHUIS et Coll. en 1965 étudient sur les animaux la toxicité chronique à des bas niveaux de concetration de T.D.I. Ils font des séries d'exposition à une concentration de 0,1 p.p.m. à raison de 6 heures par jour 5 fois par semaine pendant 3 mois sur des lapins, des cobayes et des rats.

Après trois mois ils découvrent des lésions importantes sous forme de :

- trachéite,
- bronchite,
- zones de bronchopneumonie et de bronchectasies purulentes.

Ces faits confirmaient l'hypothèse de FRIEBEL et LUCHTRACHT selon laquelle le T.D.I. paralyse les mécanismes de protection naturelle et ouvre la porte à l'infection secondaire.

h) J.M. MANTZ en 1967 à Strasbourg à propos de cas personnels étudie l'asthme aux isocyanates. De 1960 à 1967 il observe 66 malades. La confirmation que l'asthme est bien dû dans ces cas aux isocyanates est obtenue chez 5 malades par tests spirographiques de provocation. L' inhalation d'une petite dose, un millilitre d'une suspension aqueuse de DESMODUR T à la concentration de 0,005 pour 1000 déclenche un asthme.

Il explique de nouveau la toxicité des isocyanates par le fait qu'ils possèdent :

- des groupements - N = C = O libres doués d'une très grande activité ;

- une volatilité à la température ordinaire d'où la pénétration pulmonaire.

Différents travaux concernant l'étude spirographique du bronchospasme par isocyanates avaient précédés cette publication de J.M. MANTZ : SWENSONN A. en 1955 , puis J. A. ZAPP en 1957 , BRUGSCH H. G. et ELKINS H. B. en 1963 à propos de l'évaluation d'une concentration maximale admissible de sécurité. Cette étude spirographique avait même été poursuivie à l'échelon de toute une entreprise : GANDEVIA 1963, WILLIAMSON 1963, PETERS 1968.

i) enfin en 1970 la thèse de R. CONSTANTIN faisait le point sur le problème pulmonaire posé par les isocyanates à propos de trois observations personnelles : pathologie, étude biologique et immunologique.

L'irritation des voies respiratoires semble plus ou moins sévère selon la concentration en isocyanates de l'atmosphère. les délais d'exposition varient entre quelques heures à six mois. Les signes décrits vont de la simple irritation des voies aériennes sup supérieures à l'asthme.

B) ACCIDENTS CUTANES :

Depuis les travaux de I94I, les allergies cutanées publiées chez des ouvriers travaillant à la fabrication des polyuréthanes sont rares. Quand elles sont observées elles concernent surtout le T. D. I. Un seul cas est superposable au nôtre : c'est celui de FREGERT comme a pu nous le confirmer J. FOUSSSEREAU après sa conversation avec FREGERT à Rome en mai I970. Cependant le cas de S. FREGERT est une intolérance au M. D. I.

Successivement les cas suivants ont été publiés :

a) S. FREGERT en I967 décrit une intolérance cutanée chez un ouvrier manipulant le DESMODUR V.L (BAYER, diphényl 4 - 4 diisocyanate de toluylène, I % dans l'acétone) Il signale des lésions des mains et de la face. Il aurait deux autres cas de dermites au DESMODUR VL mais qui n'ont pas été testés.

b) J. FOUSSEREAU et CL. BENEZRA à STRASBOURG observent un cas de dermite allergique associé à de l'asthme professionnel chez un ouvrier d'une usine fabriquant des mousses de polyuréthanes. Les tests étaient :

- négatif pour le DESMODUR T (T 80), dilué à 20 %
- très faiblement positif pour le DESMODUR T 80 pur
- nettement plus positif pour le mélange DESMODUR T 80 et méthanol.

Le méthanol aurait été utilisé pour nettoyer les pompes qui renfermaient du DESMODUR et aussi pour nettoyer les

mains. Probablement le mélange de DESMODUR et de Méthanol donnait-il lieu à une résine responsable de la dermité, mais ce mélange une fois bien polymérisé était bien supporté. Il s'agissait d'une intolérance à la résine en début de polymérisation. Le sujet avait incriminé cette forme : il était aide-chimiste et était le seul ou presque à l'usine à manipuler ces produits. Les autres ouvriers étaient plutôt en contact avec des vapeurs.

c) dans les sociétés méditerranéennes du 28 juin 1969 :
G. JULLIEN, A. MATHIAS, R. FECCI et J. JONGLARD de Marseille reprennent l' étude des troubles engendrés par les diisocyanates au cours de leur emploi dans la bâtiment sous forme de peintures ou de vernis.

Ils citent la symptomatologie respiratoire prédominantes mais également insistent sur les signes cutanéo-muqueux à type de brûlures avec éventuellement éruption érythémateuse et prurigineuse.

Sur 51 dossiers de personnes professionnellement exposées aux polyuréthanes ils retrouvent deux fois des troubles cutanéo-muqueux chez des étanchéistes manipulant le polyuréthane sous forme de résine (éruptions vésiculeuses prurigineuses).

d) d'autres cas sont signalés dans la littérature : manifestations cutanées vagues, non confirmées par des tests :

- W. REINL en 1953 parlait d'érythème puis de bûlures avec apparition de pustules.
- M. MARCHAND en 1963 : outre une inhalation massive de T. D. I., l'ouvrier avait plongé ses mains dans le liquide. Il présentait une éruption érythémateuse et prurigineuse des parties immergées qui devait rétrocédé en huit jours.

e) Dans le cas de Monsieur P. , nous avons pu confirmer le rôle déclenchant du DESMODUR par la positivité des tests pratiqués. D'autre part on retrouve à l'interrogatoire l'existence de phénomènes d'irritation pulmonaire : sub - O. A. P.

Toutefois il faut admettre dans ce déclenchement le rôle de la convalescence d'une maladie infectieuse pulmonaire rendant le poumon plus réceptible, le rôle du travail à la chaleur.

La rareté des cas publiés est certainement seulement apparente. Dans deux usines de notre région fabriquant des mousses de polyuréthanes, d'autres éczémas ont été notés mais les soins sont faits empiriquement, aucun diagnostic n'est posé, aucune enquête allergologique ne peut-être entreprise. Les matières premières employées sont souvent difficilement déterminables chimiquement par l'utilisateur des produits et à plus forte raison par le médecin du travail. De nombreuses publications sont incomplètes et il est impossible de préciser la morbidité exacte.

C) AUTRES ACCIDENTS :

D'autres accidents ont été cités par différents auteurs. A part les signes oculaires, on ne peut pas formellement conclure à un rapport de cause à effet entre de nombreuses altérations citées et les isocyanates.

a) PURPURA THROMBOPENIQUE :

Deux cas ont été publiés par G. H. JENNINGS et ND. GOWER en 1963 .

- Le premier cas concerne un inspecteur du travail qui est amené au cours de vérifications à être exposé à des doses massives de T. D. I. . Trois semaines après le premier contact il présente une dyspnée asthmatiforme si importante qu'il est hospitalisé. Un traitement de pénicilline et de sulfamides est prescrit, ce qui amène une rétrocession des signes pulmonaires. Mais quatorze jours plus tard il présente un purpura cutanéo-muqueux. Sa formule sanguine montre 14 % de polynucléaires éosinophiles et 10.000 plaquettes par mm^3. Une corticothérapie entraine l'amélioration des signes cutanés. Mais des épistaxis à répétition annoncent une rechute deux mois plus tard avec une thrombopénie à 6.000 / mm^3 et un temps de saignement de 25 minutes. Le myélogramme note une moelle très cellulaire à mégacaryocytes normaux. Les auteurs posent le diagnostic d'un purpura thrombopénique idiopathique. Une splénectomie amene la guérison. Revu six mois plus tard il n'avait pas représenté de thrombopénie mais il persistait une légère dyspnée d'effort.

- Le second cas concerne un ingénieur exposé depuis trois semaines au polyuréthane à partir du T. D. I. Lui aussi présente une dyspnée si importante avec toux et expectoration muqueuse qu'une hospitalisation est nécessaire. L'observation note l'existence d'un purpura pharyngé transitoire à 30 000 plaquettes et myélogramme normal. Les deux auteurs anglais concluent formellement à une sensibilisation plaquettaire par le diisocyanate de toluylène du type intoxication au SEDORMID.

b) ARTERIOPATHIES OBLITERANTES :

K. CHULD et J. ZEITLHOFER en 1967 décrivent des artériopathies oblitérantes survenant aux quatre membres et apparues quatre ans après une intoxication très sévère par inhalation de diisocyanate de naphtylène. Le naphtylène est un des plus dangereux polyisocyanates. L' inhalation d'isocyanates avait provoqué une bronchopneumopathie sévère avec dyspnée séquellaire invalidante pendant plus de deux ans. Ce sujet jeune de 40 ans ne présentait ni diabète, ni hypercholestérolémie, ni passé évoquant une artérite infectieuse. Les auteurs autrichiens ne concluent pas formellement à un rapport de cause à effet avec l'atteinte respiratoire par isocyanates survenue quatre ans auparavant.

c) COLITE ULCEREUSE HEMORRAGIQUE :

BAADER E. W. publie l'association d'une atteinte respiratoire gravissime avec une colite ulcéreuse hémorragique.

A l'autopsie on découvre une réticulose généralisée à petites cellules avec des infiltrats de cellules réticulaires dans la rate, les lymphatiques des hiles pulmonaires, le foie, les reins et les parcis du tube digestif ainsi que les artères pulmonaires et les bronches. Il conclue à une association fortuite.

d) EOSINOPHILIE :

Accompagnant les manifestations pulmonaires de nombreux auteurs citent l'éosinophilie sanguine :

- JOHNSTONE en I957 : I7 travailleurs atteints dont 8 cas d'éosinophilie entre 2 et 8 %

- WOODBURY en I956 : 8 - I3 %

- CHULD en I963 : 28 % et à l'arrêt des corticoïdes un rebond à 34 %

- SILVER en I963 : 28 %

- MARKLAM en I967 : II %

D'après ces publications on peut distinguer deux types d'intoxication aux isocyanates :

a) INTOXICATION AIGUE :

- à un premier contact :
  - rares phénomènes d'irritation pulmonaire ;
  - un oedème pulmonaire mortel a été cité après inhalation de vapeurs concentrées.

- à la répétition des contacts après une période de latence :
  - phénomènes asthmatiques,
  - parfois manifestations cutanées,
  - leucocytose presque constante sans modification de la formule leucocytaire mais éosinophilie parfois,
  - parfois légère hyperazotémie.

b) INTOXICATION CHRONIQUE :

- irritation des muqueuses oculaires et respiratoires supérieures puis irritation bronchique ,
- signes cutanés,
- asthénie marquée avec amaigrissement, troubles digestifs.

II) AUTRES PRODUITS :

Les isocyanates ne sont qu'un élément parmi d'autres entrant dans la fabrication des polyuréthanes. Parmi ces corps les polyols, les amines tertiaires, les agents gonflants (monofluoro-trichloro-méthane par exemple), les produits servant au nettoyage de la chaîne peuvent provoquer des accidents cutanés.

a) Deux cas d'allergie sont signalés par P. WODNIANSKY en Allemagne.

Les tests pratiqués se révélèrent positifs respectivement au DESMOPHEN à I pour I000 et à la TRIETHYLANENE à I pour I000.

Cependant J. FOUSSEREAU et Cl. BENEZRA dans leur livre sur les eczémas allergiques professionnels pensent que dans ces cas l'intolérance au DESMOPHEN pourrait être en réalité une allergie aux amines utilisées avec le DESMOPHEN.

b) J. FOUSSEREAU cite en I970 une dermite par intolérance à un catalyseur aminé pour polyuréthane.

c) Les accidents les mieux connus sont ceux décrits à propos des amines tertiaires. Ainsi les Américains du "MEDICAL COLLEGE " de PHILADELPHIE ont étudié la toxicologie de la TRIETHYLENE - DIAMINE :

- à côté d'une toxicité moyenne par voie orale et de la légère irritation muqueuse observée après vapeurs, ils ont retrouvé une aggression cutanée en faisant des essais d'irritation sur la peau avec des solutions aqueuses de concentration différente :

a) une solution aqueuse à 25 % appliquée pendant un temps assez court sur la peau de lapins ne provoque aucune irritation. Par contre si le temps de contact est augmenté (24 heures) on obtient une légère irritation.

Les mêmes concentrations appliquées sur le bras de 6 personnes provoquent des réactions très marquées dans 4 cas au bout de 6 heures.

b) l'application d'une solution aqueuse à 3,3 % sur 50 personnes ne provoquent que deux réactions positives après le premier contact.

c) un seul sujet fait une réaction positive lors de la deuxième application aqueuse à I,65 %.

d) enfin la répétition des applications intervient car en renouvelant des applications à I,65 % on note une intolérance de trois sujets.

V - MESURES DE SECURITE -

A - SEUILS DE TOXICITE CHEZ L'HOMME -

B - METHODES DE DETECTION DES VAPEURS D'ISOCYANATES -

C - PRECAUTIONS TECHNIQUES -

Nous envisagerons surtout les mesures de sécurité s'appliquant aux isocyanates car les moyens de protection cutanée exposés à propos des isocyanates s'appliquent aux autres produits.

A - SEUILS DE TOXICITE CHEZ L'HOMME :

Des essais d'évaluation clinique des concentrations en isocyanates de l'atmosphère de travail ont été effectués :

a) EHRLICHER en I956 montre que des volontaires perçoivent :
- une légère odeur aromatique à 0,I3 p.p.m. ;
- une odeur définie sans irritation à 0,60 p.p.m. ;
- une sensation de cuisson des yeux et du nez à I,9 p.p.m. ;
- une sévère irritation des yeux et des voies respiratoires à 3,9 p.p.m.

b) STRAYER en I959 fait une expérimentation sur 24 volontaires
Pour 50 % des sujets il existe :
- une détection de l'odeur à 0,4 p.p.m. ;
- une irritation du nez et de la gorge à 0,5 p.p.m. ;
- une odeur appréciable à 0,8 p.p.m. .

c) MUNN en I960 :
- une odeur définie à 0,I à 0,2 p.p.m.
- une concentration irritante si supérieure à 0,2 p.p.m.

d) enfin HENSCHLER en I962 étudie sur 6 volontaires de l'institut de Toxicologie de WURZBURG afin de préciser les premiers symptômes de l'intoxication aigüe et les seuils de toxicité :
MAC : Maximum Ceilling Value ;
EEL : Emergeney Exposure Limit.

Les volontaires sont soumis à l'inhalation pendant 30 minutes d'une concentration établie au préalable :

- 0,0I et 0,02 p.p.m. : aucune odeur, aucun symptôme ;

- à 0,05 p.p.m. : odeur perçue par tous comme "typique". Elle n'est plus perçue après la sixième minute. Après dix minutes il y a une légère irritation conjonctivale, une "envie de pleurer sans pleurer".

- à 0,075 p.p.m. : odeur plus forte et perçue plus longtemps, brûlure des yeux sans larmes après trois minutes.

- à 0,I p.p.m. : sensation d'être enrhumé, irritation narinaire et oculaire.

- à 0,5 p.p.m. : larmoiement, coryza, irritation pharyngée.

- à I;p.p.m. : on ne peut rester que 5 minutes.

Par conséquent malgré des techniques variées on peut estimer :

- le seuil de perception à 0,I p.p.m.

- la limite de sécurité à 0,02 p.p.m.

B - METHODES DE DETECTION DES VAPEURS D'ISOCYANATES

Plusieurs méthodes de détection et de détermination dans l'air des vapeurs de diisocyanates de toluylène sont connues :

a) METHODE DE ZAPP (1957) :

Il s'agit d'une méthode colorimétrique par absorption dans une solution de nitrite de sodium et de cellosolve.

Elle s'applique au T.D.I. et consiste à doser l'isomère 2- 4 diisocyanate de toluylène.

Depuis ZAPP les réactions colorées ont été standardisées par rapport aux différents mélanges d'isomères employés dans l'industrie.

b) METHODE COLORIMETRIQUE DE MARCALI (1957)

Elle se fait par absorption dans un mélange d'acide acétique et d'acide chlorhydrique puis action d'une solution diluée de nitrite de sodium. On détruit l'excès de nitrite par de l'acide sulfamique et on ajoute une solution de naphtyléthylénediamine.

c) METHODE DE ROBINSON (1962)

Pour la détermination des vapeurs à températures supérieures à 200 ° C.

d) En ce qui concerne le M. D. I.

par absorption dans une solution d'acétate de soude et d'acide chlorhydrique. On ajoute un sel de diazonium, le tout prenant une coloration jaune en présence de M.D.I. Le dosage se fait en comparant la couleur avec des solutions standards.

La précision de ces méthodes est d'environ $\pm$ 0,005 p.p.m. . Les concentrations maxima de vapeur de T.D.I. et de M.D.I. que l'on peut tolérer dans l 'atmosphère sont de :

0,02 p.p.m. et de 0,2 mg /M^3 .

Aucun dépassement même de courte durée ne doit être toléré. Mais alors qu'on peut être renseigné sur la teneur en vapeurs toxiques que par des dosages de laboratoire car le seuil olfactif est nettement supérieur à ces doses, ces épreuves sont complexes et nécessitent des mises au point minutieuses.

Elles ne sont pas pratiquées couramment car les laboratoires spécialisés ne sont pas nombreux. Il n'est pas exclu que ces méthodes se généralisent et qu'on puisse un jour avoir des chiffres précis dans la surveillance des ateliers.

C - PRECAUTIONS TECHNIQUES :

Plusieurs précautions techniques doivent être mises en oeuvre à propos de ces vapeurs afin d'éviter aux ouvriers les accidents pulmonaires et cutanés. Même si ces dangers sont peu nombreux, c'est en généralisant les mesures que l'on verra leurs nombres encore diminuer. C'est ainsi que grâce aux mesures d'hygiène industrielles, BORD et CASTELAIN obtenait une diminution du taux de sensibilisation dans les industries des matières plastiques à :

- 6,8 % en I955 - I957 ;
- 5,9 % en I958 - I960 ;
- 2 % en I96I - I963 ;

De son côté KINGSLEY voyait ses chiffres passer de 65 % à 0 %.

Il faut donc :

a) installer un système d'aspiration des vapeurs d'isocyanates et de CO_2 qui risquent de polluer l'atmosphère, en prévoyant des bases mobiles d'aspiration reliées au système général.

b) prévoir l'évacuation des gaz à l'extérieur à une hauteur suffisante pour qu'ils ne gènent pas le voisinage et ne soient pas réintroduits dans les ateliers.

c) neutraliser les fuites éventuelles par aspersion d'une solution aqueuse d'ammoniaque toujours disponible.

d) pour les travaux de préparation et d'entretien de l'installation, prévoir des cagoules à addition d'air pur détendu, déshuilé et éventuellement réchauffé.

e) munir les cabines de fabrication d'une excellente

aspiration par le bas, les vapeurs étant lourdes.

f) entre deux opérations, poser le pistolet servant à remplir les moules dans un récipient relié à l'aspiration générale.

g) collecter les déchets de fabrication et les brûler par petites quantités loin des lieux habités.

h) attendre 24 heures avant de travailler les blocs de mousse : aération lors du découpage surtout si les fils et les outils sont portés au rouge (possibilité de formation de vapeurs).

En dehors des dangers occasionnés par les vapeurs, il existe des risques d'éclaboussures. Ceux-ci sont maxima dans les essais de jet de mousse, éssais nécessaires en début de travail pour l'obtention d'une bonne qualité de mousse. Dans l'atelier de la SAPRIME, l'amorçage de la mousse se fait à chaque prise d'équipes à 5 heures et à 13 heures. La mousse est récupérée dans un sac de papier, moyen de fortune mais qui évite la dispersion du produit. Alors que le port de masques appropriés ou de cagoules ventilées ne parait pas devoir s'imposer ici, dans un atelier suffisamment vaste, le danger des éclaboussures sur la peau et dans les yeux est loin d'être négligeable et nécessite un certain nombre de mesures de protection:

a) port de gants qu'il faut changer dès qu'ils auront durçi au contact des isocyanates.

b) port de lunettes, mais ne jamais manier les lunettes avec des gants contaminés.

c) port de vêtements ou blouses de protection car les isocyanates tachent et attaquent la plupart des étoffes.

d) nécessité d'examiner fréquemment le matériel et de contrôler les robinets et les soupapes.

e) avant le travail, enduire soigneusement les mains d'une pommade protectrice de bonne qualité (par exemple : SILICODERM conseillé par PROGIL - BAYER - UGIEN).

f) après le travail, nettoyer les mains avec un savon non irritant et acidifiant (IONIDERM employé à la SAPRIME).

g) à proximité du lieu de moussage, maintenir en permanence :

- de l'eau courante avec robinet pouvant être couvert d'un mouvement du coude ;

- un lavabo équipé d'une fontaine oculaire (bouteilles pour lavage oculaire contenant une solution tampon comme acide borique - borax dans de l'eau distillée).

h) en cas de contact, les fabricants préconisent l'emploi d'ammoniaque dilué à IO %, d'acide acétique à 3 % .

Par conséquent en tenant compte de ces recommandations, les dangers apparaissent chez des opérateurs mal entrainés, peu précautionneux, n'utilisant pas correctement les appareils ou à la suite d'une défectuosité de la chaîne de fabrication. De plus, on donne des chaussures de sécurité aux ouvriers exposés à la chute d'objets lourds(cas de la chaîne).

VI - CONCLUSION -

I) Le nombre de cas publiés est infime par rapport au nombre toujours grandissant des ouvriers travaillant dans la confection des mousses de polyuréthane. Des mesures de sécurité sont prises pour faire encore diminuer ces risques. Les dangers d'accidents cutanés ou pulmonaires sont peu importants.

2) Cependant il faut savoir que la plupart des dermatoses professionnelles par polyuréthane ne sont pas déclarées. Les tests cutanés ne sont pas pratiqués pour des eczémas professionnels lorsque le médecin sait d'avance qu'ils ne seront pas pris en charge comme maladie professionnelle.
A quoi bon augmenter les frais à la charge de l'assuré ?
Combien d'eczémas sont-ils traités ainsi empiriquement ?

On est donc tenté de penser que les cas publiés d'accidents cutanés par isocyanates (un par S. FREGERT, un par J. FOUSSEREAU, deux par MATHIAS et notre cas personnel) ne représentent pas le nombre de cas réels.

Ces faits sont confirmés par le fait que rien que dans notre région plusieurs cas sont connus mais non testés. D'autre part quelques cas semblent apparaître dans le Nord. Ainsi la pratique de tests systématiques chez les personnes manipulant les produits entrant dans la composition des polyuréthanes et en contact avec la chaîne de fabrication, permettrait d'obtenir des chiffres de sensibilisation supérieure sans atteindre sans aucun doute ceux obtenus par les époxydes.

3) Pour ces raisons, il ne faut pas relacher les précautions prises actuellement. Bien au contraire il s'agit d'informer les travailleurs qui ne verront pas ainsi dans le port de lunettes, de gants, dans la mise de crème protectrice des mesures sans intérêt.

Sans alarmer les ouvriers qui sont souvent réticent aux nouvelles matières et aux nouvelles techniques, on doit faire appliquer les mesures de sécurité.

Elles ne seront possibles que si l'agent étiologique est bien connu, tant sur le plan physique, chimie que toxicologique. Souvent l'approche de l'agent responsable est difficile du fait d'une complexité chimique, d'un secret industriel, d'une incompréhension patronale.

4) Notre système social est insuffisant. Peu de maladies professionnelles sont reconnues et indemnisées. Dans notre cas particulier, l'origine professionnelle est indiscutable. Pourtant l'affection ne sera pas prise en charge, le reclassement, le changement de poste ne sont pas obligatoires. Les soins n'étant remboursés que partiellement, on hésite à entreprendre des recherches épidémiologiques longues et couteuses pour l'assuré. Il faudrait grâce à une étroite collaboration entre le Médecin traitant, le Médecin du Travail, l'ingénieur chimiste et le dermatologue que des déclarations plus nombreuses arrivent au ministère des affaires sociales afin que les listes soient étendues.

BIBLIOGRAPHIE

I - BAADER E. W.
Einige neue Probleme der Gewerbepathologie Arbeitsmedizin in Europa. Steinkopff edit. Darmstadt I956. I77-I85

2 - BAADER E. W.
Klinische Grundlagen der sechsund vierzig meldepflichtigen Berufskrankheiten. I Vol. Urban und Schwarzenberg éd. Munich et Berlin I960 479 p.

3 - BAYER, O. , Angew. Chemie 59, 257 (I947).

4 - BRUGSH H. G. and ELKINS H. B.
Toluene diisocyanate toxicity. New Engl. J. Med. I963, 268, 353-357.

5 - BUESS H. : Berufsdermatosen I2, 328 (I964).

6 - Chemical hazards information series C 70 matérials. Isocyanates toluene 2 - 4 diisocyanate and others.
Association of casualty and surety companies, I958, I2 p.

7 - Chemical safety data sheet SD-73, TOLYLENE DIISOCYANATE.
Washington, Manufacturing chemists' association, I959, I6 p.

8 - CHULD K. , ZEITLHOFER J.
Organische periphere Durchblutungs storungen der Extremitäten als mögliche Spätschadingung nach Vergiftung mit Desmodur I5.
Wiener Med. Wschr. 2I 538-540 , I967.

9 - CONSTANTIN R. Thèse doctorat médecin I970 PARIS.
L'asthme aux isocyanates. Contribution à l'étude de l'intoxication par inhalation d'isocyanates organiques.

I0 - DEROBERT L.
Intoxications et maladies professionnelles.
Collection médicochirurgicale Flammarion . Tome I. 1286 c - p.

II - Data sheet 489. Isocyanates Chicago.
National safety Council I960.

I2 - Dabco (Triéthylène-diamine)
Catalyseur pour mousses de polyuréthanes.
Houdry Process. Philadelphie. Penn. U. S. A.

I3 - DODSON V. N.
Ann Arbor case reports I Asthma and toluene diisocyanate exposure.
Journal of occupat. med. U. S. A. fev. I966 vol. 8 n° 2 pp 8I-83.

I4 - DOMBROW B. A.
"Polyurethanes" Reinhold Publ. Corp. New-York. I957

I5 - DUNCAN B.
Toluene diisocyanate inhalation toxicity : pathology and mortality.
American industrial hygiene association journal. U. S. A. nov. dec. I962
vol. 23 n° 6 pp 447-456.

I6 - Effets physiologiques des tolonates T et précautions d'emploi à observer.
Paris. Société commerciale des produits pour polyuréthanes. 8 pp.

I7 - EHRLICHER H. und PILZ W.
Industrichygienische und arbeitsmedizinische Massnahmen bei der Verwendung von Isocyanaten (Desmodur) und die analytische Bestimmung einiger aromtischer Isocyanate.
Arbeitsschutz I956 Heft I2 276 - 28I.

I8 - EHRLICHER H.
Arztliche Abteilung der Farbenfabriken. Bayer AG.
Leverkursen (personliche Mitteilung) .

I9 - EHRLICHER H.
Arbeitsschutz Atsh (Décembre I956 n° I2, 276 - 8)

20 - EHRLICHER H.
Arbeitsschutz Atsh (janvier I957 n° I, 7 - I0)

21 - Encyclopédie médico-chirurgicale.
Dermatologie I 20 I5 . A 20
III I3I 3 a.

22 - ESTEVE J. L.
Les mousses rigides de polyuréthanes dans la construction des réfrigérateurs. R. D. S. I3 novembre I969 SAPRIME REIMS .

23 - Facteur (Le) sécurité dans la fabrication et l'emploi des mousses de polyuréthanes. Imperial chemical Industries Limited.
Dyestuffs division, novembre I959 6 p.

24 - FARHI R.
Etude des risques d'accidents du travail et de maladies professionnelles dans la fabrication des mousses de polyuréthanes.
Cahiersde notes documentaires. Paris oct. I959 n° I7 n° I87 - I7 - 59 4p.

25 - FARHI R. et MOREL C.
Matières plastiques et adjuvants. Hygiène et Sécurité.
Paris. Institut national de sécurité . I965.

26 - FOURNIER : in E.M. C. Toxicologie I6045 Oct. I952 .

27 - FOUSSEREAU J. et BENEZRA Cl.
Les eczémas allergiques professionnels . pp. 244-264 . Masson I970.

28 - FREGERT S.
Allergic contact reaction to diphenyl 4-4 diisocyanate.
Contact Dermatitis Newsl. I967 2p. I7

29 - FRIEBEL H. und LUCHSTRATH H.
Zur Wirkung von Toluylendiisocyanat (Desmodur T) auf die Atemwege.
Arch. exp. Path. u. Pharmakol. I955. 227 92 - II0

30 - FUCHS S. et VALADE P.
Etude clinique et expérimentale sur quelques cas d'intoxication par le Desmodur T. (Arch. N. Prof. I95I 2 P . I9I - I96)

3I - GANZ H. und MAGER E.
Gesundheitsschädigungen durch der Schaumstoff Moltopren Zbl. Arbeitsmed. I954 , 4 , 42 - 44 .

32 - GRANDJEAN E.
Z. Präventivmed. 2 , 77 (I957) .

33 - GRANDJEAN E.
Berufsdermatosen 5, 97 , I957 .

34 - GRONEMEYER W.
Die Gewerbliche Asthma. Dtsch. med. Wschr. I958, 83, 30-39.

35 - HAMA GG.
Symptoms in workers exposed to isocyanates.
AMA Arch. Industr. Hlth. I957, I6, 232 - 233

36 - HARRIS DK.
Brit. J. Industrial Med. , I0, 255 (53).

37 - HENSCHLER D. , ASSMAN W. and MEYER KO.
Zur Toxikologie der Toluylendiisocyanate:
Arch. Toxikol. I962 . I9 . 364 - 387

38 - HOCHTLEN A.
" Kunststoffe 40 , 22I (I950).

39 - HOGDSON G.
The effects of the skin of some new adhesives and laminatinf materials.
Brit. J. Derm. 72 . 95 - I04 . I960 .

40 - ISOCYANATES ORGANIQUES.
Cahiers de médecine interprofessionnelle. Janvier I965 n° I7.

4I - JANSSON H.
Ztschr. H. u. Gkrh. 26, 87, I959.

42 - JENNINGS GH. and GOWER ND.
Thrombocytopenic purpura in Toluene Diisocyanate Workers.
Lancet I963 I 406 - 408 .

43 - JOHNSTONE RJ.
Toluol 2-4 diisocyanate. Klinisches Bild. Industr. Med. Surg I957
26 HI .

44 - JOUSSET J.
Matières plastiques. Paris Dunod I96I . 2ème édition vol. 1- 2 - 3.

45 - JULLIEN G., MATHIAS A. , FECCI R., JONGLARD J. (MARSEILLE)
Sociétés méditerranéennes du 28 juin I969 .
L'emploi des polyuréthanes dans le bâtiment : risques pathologiques et prévention.

46 - KIRK E. et OTHMER F.
Encyclopedia of chemical technology.
New-York. The interscience Encyclopedia. Inc. I953. vol. I0 pp 398 - 403

47 - KLAVIS VG. und SCHULZ
Tierexperimentalle Untersuchungen über spazifische Wirkungen und Spätfolgen nach Desmodur I5 .

48 - KOULEN K.
Kunststoffe. Plastics 5. I49 (I956).

49 - LAUGIER .
Rapport d'acitivité du service médical du travail aux établissements SAPRIME de REIMS pendant l'année I967.

50 - LEFAUX R.
Toxicologie des matières plastiques.
Arch. Mal. Prof. I955 , 6 , 554 - 558 .

5I - LESAGE R.
Toxicité des isocyanates .
Concours médical I963 ; 4, 85-88

52 - LEUCHS O.
Kunststoffe 48, 365 (I958)

53 - LONGLEY E. O.
Methane diisocyanate : a respiratory Hazard.
Arch. Environ. Health 8, 898, I964.

54 - MALTEN K. E.
Berufdermatosen I2, 178 (I964)

55 - MANTZ J.M., HAMMANN B., TEMPE J. D. et MEYER A.
L'asthme aux isocyanates.
Arch. mal. prof. , de med. travail et de S.S. I967 T. 28 n° 9 Sept. pp 673-676

56 - MARCALI K.
Microdetermination of toluene diisocyanates in atmosphere.
Analytical chemistry I957 29 p. 552.

57 - MARCHAND M., VOISIN C., JACOB M. , SAVINEL E. et MASURE J.
Bronchopneumopathie par inhalation d'isocyanates.
Arch. Mal. Prof. I963. 24 . 38I - 384.

58 - Matières plastiques BAYER. PARIS.
Société générale des produits chimiques SOGEP I965 p. 43-44 et I03-I04.

59 - MAYER R. L.
Beziehungen zwischen toxischen, allergischen und carcinogenen Eigenschaften aromatischen Amine Gruppen über Empfindlichkeit gegen Körper von Chinonstrukten.
Klin. Wschr. , I958 , 36 , 885 - 893.

60 - MENEGHINI C.L., RANTUCCIO F. u. RIBOLDI A.
Berufdermatosen II, I8I (I963)

6I - MORRIS G. E.
Arch. of Derm. 76 , 757 (I957).

62 - MUNN A.
Hazards of Isocyanates. Ann. Occup. hyg. 8 I63 - I69 I965.

63 - NAKANISKI S. and NAMIKI S.
Symptoms in workers exposed to;isocyanates.
S. Sc. Labour I958, 34, 980.

64 - NIEWENHUIS R. et coll.
Toxicity of chronic low level exposures to toluene diisocyanate in animals. American industrial hygiene association journal.
U. S. A. mars-avril I965 vol. 26 n° 2 pp. I43-I49.

65 - PAQUIN A. M.
"Epoxyd verbindungen und Epoxydharze "
Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg (I958).

66 - PARDON N. u. BOMPART P. V.
Arch. Mal. Prof. 20 , 63 (I959)

67 - PETERS J.M., MURPHY R. L. H. , PAGNOTTO L. D., VAN GANSE W. F.
Acute respiratory effects in workers exposed to low level of toluene diisocyanate.
Arch. of environmental health U.S.A. mai I968 vol. I6 n° 5 pp. 642-647

68 - PETIT MAIRE G., KALIS B., JAUNAUX Y., LAUGIER S., CREUSAT R. et BOUER J.
A propos des intolérances cutanées aux mousses de polyuréthanes.
Soc. Méd. REIMS. I3-I0-I970 (à paraitre).

69 - PIPERNO A.
Les polyuréthanes. Industrie chimique juillet I969 n° 624 pp. 257-260.

70 - PLUSS I.
Zschr. Unfallmed. Berufskrankh 47, 83 (I954).

7I - PROGIL BAYER UGINE.
Mesures de sécurité relative à la fabrication du moltopren rigide et à la manipulation des matières premières et des produits similaires.

72 - REINL W.
Uber Erkrankungen bei der Verarbeitung von Kunsststoffen auf der Basis des Polyuréthanes. Zbl. Arbeitsmed. I953, 3, I03 - I07.

73 - ROBINSON Donald B.
Atmosphere determination of toluylene diisocyanate.
American indsutrial hygiene association journal.
U.S.A. mai-juin I962. vol. 23 n° 3 pp. 228-230

74 - ROCHE L. , MICHAUD J.L. et VAUTIEN C.
Activité du centre poisons de LYON. Rev. Lyon Med. I962 353 - 364.

75 - ROUBAL J. Pracovni lekavstvi.
Problèmes toxicologiques et sanitaires.
Polyuretany : Toxikologicko hygieniche problematika.
Prague. Tchecoslovaquie nov. I96I vol. I3 n° 8-9 pp. 444-449

76 - SCHULZ K.H.
Berufsdermatosen 6, 303 (I958)

77 - SCHULZ G.
"Die Kunststoffe" Carl hauser Verlag, München (I959).

78 - SCHUPPLI R.
Dermatologica II0, 7 (I955)

79 - SCHUR E.
Schädigung durch Desmodur - Lacke ,
Reizgas oder Allergie 9 Med. Klin. , I959, 54, I68.

80 - SILVER H.M.
Toluene diisocyanate asthla. Arch? Inter. Med. II2, 40I-404, I963.

8I - STAQUET M. et Coll.
Un cas d'intoxication au toluene diisocyanate.
Archives belges de médecine sociale, hygiène, médecine du travail et médecine légale. Belgique. juillet I967 n° 7 pp. 494 - 454.

82 - STRAYER.
Archives industrial Health U. S. A. I959, I9, n° 5 . 35I - 353.

83 - SWENSSON A. HOLMQUIST C. LUNDGREN K.
Injury to the Respiratory Treet by Isocyanate used in making lacquers.
Brit. J. Indust. Med. I2 50-56 .

84 - SYMANSKI H.
Therapiewoche 9, 387 (I959)

85 - Test épicutané et dermites provoquées par des résines synthétiques nouvelles (Patch testing in dermatitis from the newer resins)
Ke, M.M. , Perone, V. B. et Brimingham.
D.J. Journal of Occupational Medecine Chicago III.
U.S.A. août I96I vol. 3 n° 8 pp. 36I - 364.

86 - THOMPSON G. D. , Scheel Lester D.
Alteration of lung pathology from diisocyanate by glycemic or sensitive bing agents.
Arch. environm. health U.S.A. mars I968 vol. I6 n° 3 pp. 363-370.

87 - Toluene diisocyanate.
Am. Ind. Hyg. Ass. Journal. U.S.A. janvier-février I967
vol. 28 n° I pp. 90-94.

88 - WEICHARDT H.
Berufdermatosen 4, I74 (I956).

89 - WEITGASSER H.
Berufdermatosen I0, I34 (I962).

90 - WELCHER A.
Derm. Wschr. I32 , 87I (I953)

9I - WILLIAMSON K. S.
Studies of diisocyanate workers.
The transactions of the Association of Industrial Medical Officers.
Grande-Bretagne oct. I964 vol. I4 n° 3 pp. 8I-88.

92 - WILLIAMSON K.S.
Studies of diisocyanate workers.
The transactions of the Association of Industrial Medical Officers.
Grande-Bretagne. janvier I965 vol. I5 n° I pp. 29 -35.

93 - WODNIANSKY P.

Hautschäden bei der Erzeugung von Polyurethan-Kunstoffen.
Berufsdermatosen 1967 15 pp. 81 - 92 .

94 - ZAPP J. A.

Hazards of isocyanates on polyurethane foam plastic production
Arch. Industr. Hyg. U. S. A. avril 1957 vol. 15 n° 4 pp. 324 - 330.

95 - ZSCHUNKE E. , zit. im Ubersichtsreferat anlässlich des Nationalen Kongresses der Ungarischen Dermatologischen Gesellschaft im April 1965. BUDAPEST.
Berufsdermatosen 14 103 (1966).

TABLE DES MATIERES :

I) Introdution

II) A propos d'un cas d'intolérance cutanée aux constituants des mousses de polyuréthanes .

A) Etude du poste de travail de Monsieur P.

B) Pratique de nouveaux tests.

Conclusion de l'observation.

III) Les polyuréthanes :

A) Définition.

B) Place occupée dans l'industrie.

C) Produits utilisés dans la fabrication des mousses de polyuréthanes

a) les polyisocyanates ou diisocyanates :
- le toluylène diisocyanate ou T.D.I.
  - le 2-4 diisocyanate de toluylène ;
  - le 2-6 diisocyanate de toluylène.
- le diphénylméthane diisocyanate ou M. D. I.

b) les polyols.

c) les catalyseurs ;

d) enfin interviennent également :
- des émulsifiants ou agents tensioactifs,
- des agents gonflants,
- des produits servant au nettoyage.

D) Etapes de fabrication

IV) Pathologie des isocyanates et des autres produits entrant dans la composition des mousses de polyuréthanes :

I) Les isocyanates :

A) Accidents respiratoires,

B) Accidents cutanés,

C) Autres accidents :

a) Purpura thrombopénique.
b) Artériopathies oblitérantes.
c) Colite ulcéreuse hémorragique.
d) Eosinophilie.

. Deux types d'intoxication :

a) intoxication aigüe

b) intoxication chronique.

II) Autres produits :

V) Mesures de sécurité :

A) Seuils de toxicité chez l'homme.

B) Méthodes de détection des vapeurs d'isocyanates.

C) Précautions techniques.

VI) Conclusion :

Bibliographie - Tables des matières.

VU, le Président de thèse

Professeur PETIT MAIRE

VU et permis d'imprimer,

Le Doyen,

Président de l'E.P.C.S.C.

Professeur GEOFFROY

SERMENT D'HIPPOCRATE

En présence des Maîtres de cette Faculté, de mes chers condisciples et selon la tradition d'Hippocrate, je promets et je jure d'être fidèle aux lois de l'honneur et de la probité dans l'exercice de la Médecine. Je donneraimes soins gratuits à l'indigent, et n'exigerai jamais un salaire au dessus de mon travail. Admis dans l'intérieur des maisons mes yeux ne verront pas ce qui s'y passe, ma langue taira les secrets qui me seront confiés et mon état ne servira pas à corrompre les moeurs ni à favoriser le crime.

Respectueux et reonnaissant envers mes Maitres, je rendrai à leurs enfants l'instruction que j'ai reçue de leurs pères.

Que les hommes m'accordent leur estime si je suis fidèle à mes promesses. Que je sois couvert d'opprobre et méprisé de mes confrères si j'y manque.

-:-:-:-:-:-:-